

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

① Offenlegungsschrift① DE 199 20 312 A 1

(5) Int. Cl.⁷: **F 25 J 3/08**



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Linde AG, 65189 Wiesbaden, DE

(71) Anmelder:

(1) Aktenzeichen: 199 20 312.1
 (2) Anmeldetag: 3. 5. 1999

(3) Offenlegungstag: 9. 11. 2000

(72) Erfinder:

Bräutigam, Max, Dipl.-Ing. (FH), 83370 Seeon, DE

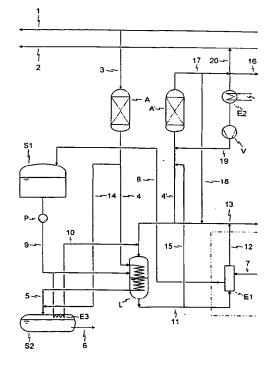
Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 196 45 492 C1
DE 196 41 647 C1
DE 196 20 653 C1
DE 195 11 383 C2
DE 197 37 521 A1
DE 197 20 451 A1
DE 197 05 357 A1
WO 95 12 100 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- Werfahren und Vorrichtung zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes
 - Verfahren und Vorrichtung zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff-reichen Stromes, insbesondere von Erdgas. Erfindungsgemäß wird zumindest ein Teilstrom des zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Stromes (4) gegen einen auf einem entsprechenden Temperaturniveau befindlichen Strom (9) einer kryogenen Luftzerlegungsanlage verflüssigt (L). Vorzugsweise erfolgt die Verflüssigung (L) des Kohlenwasserstoff-reichen Stromes gegen einen Stickstoff-reichen Strom (9) der kryogenen Luftzerlegungsanlage.

Hierzu ist wenigstens ein Wärmetauscher (L), vorzugsweise ein gewickelter Wärmetauscher, in dem ein indirekter Wärmeaustausch zwischen dem Teilstrom des zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff-reichen Stromes (4) und einen auf einem entsprechenden Temperaturniveau befindliche Strom (9) einer kryogenen Luftzerlegungsanlage erfolgt, vorzuschen.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes, insbesondere eines Erdgasstromes.

Verfahren und Anlagen zur Verflüssigung von Kohlenwasserstoff reichen Strömen, insbesondere von Erdgas, gibt es zum einen als sehr große Einheiten, als sog. Baseload-Anlagen – wie sie beispielsweise aus der DE-OS 28 52 078 bekannt sind –, und zum anderen als mittelgroße Einheiten 10 für den sog. Peak-shaving Betrieb. Klein- und Kleinstanlagen – d. h. bis zu einer Verflüssigungskapazität von ca. 10 m³ pro Tag – sind bisher nur in geringer Stückzahl gebaut worden, da der spezifische Preis für das Produkt sehr hoch ist. In jüngster Zeit mehren sich jedoch die Anzeichen für einen Bedarf an kleinen Anlagen, insbesondere LNG(Liquid Natural Gas)-Anlagen, die z. B. in der Einführungsphase von LNG als Kraftstoff benötigt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Verflüssigen eines Kohlenwasser- 20 stoff reichen Stromes, insbesondere von Erdgas, anzugeben, das bzw. die bei geringen Verflüssigungsmengen einen zu größeren Verfahren bzw. Vorrichtungen vergleichbaren spezifischen Preis für das verflüssigte Produkt ermöglicht.

Dies wird entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfah- 25 ren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes, insbesondere von Erdgas, dadurch erreicht, daß zumindest ein Teilstrom des zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff reichen Stromes gegen einen auf einem entsprechenden Temperaturniveau befindlichen Strom einer kryogenen 30 Luftzerlegungsanlage verflüssigt wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes ist gekennzeichnet durch wenigstens einen Wärmetauscher, in dem ein indirekter Wärmeaustausch zwischen zumindest einem Teilstrom 35 des zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff reichen Stromes und einem auf einem entsprechenden Temperaturniveau befindlichen Strom einer kryogenen Luftzerlegungsanlage erfolgt.

Hierbei erfolgt die Verflüssigung des Kohlenwasserstoff 40 reichen Stromes vorzugsweise gegen einen Stickstoff-reichen Strom der kryogenen Luftzerlegungsanlage. Prinzipiell ist jedoch jeder Strom einer kryogenen Luftzerlegungsanlage, der im Hinblick auf den zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff reichen Strom ein entsprechendes Temperatur- 45 niveau aufweist, verwendbar.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie der erfindungsgemäßen Vorrichtung werden die bei der Verflüssigung störenden Komponenten – dies sind insbesondere der Wasserdampf sowie das 50 Kohlendioxid – vor der Verflüssigung abgetrennt.

Hierzu eignen sich insbesondere adsorptive Prozesse, wie beispielsweise PSA- oder TSA-Prozesse, also Druck- oder Temperaturwechseladsorptionsprozesse. Die Abtrennung dieser Komponenten ist erforderlich, da diese ansonsten bei 55 der Verflüssigung ausfrieren und zu Verlegungen in den Leitungen und/oder Ventilen führen können.

Der verflüssigte Kohlenwasserstoff-reiche Strom wird nach erfolgter Verflüssigung vorzugsweise in wenigstens einem Speicherbehälter (zwischen)gelagert. Dies ist insbesondere dann sinnvoll, wenn keine diskontinuierliche Abgabe des verflüssigten Produkts wie dies beispielsweise bei Erdgas-Tankstellen der Fall – möglich ist.

der Erläuterung des Regenerierprozesses dient.

Das adsorptiv gereinigte Erdgas wird anschließend über Leitung 4 einem Wärmetauscher bzw. Verflüssiger L zugeführt und in diesem gegen einen Verfahrensstrom der kryogenen Luftzerlegungsanlage, auf den im folgenden noch näher eingegangen werden wird, verflüssigt. Das verflüssigte

Das erfindungsgemäße Verfahren sowie die erfindungsgemäße Vorrichtung weiterbildend wird vorgeschlagen, daß 65 der für die Verflüssigung des zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff reichen Stromes verwendete Strom der kryogenen Luftzerlegungsanlage ebenfalls in wenigsten einem

Speicherbehälter (zwischen)gelagert wird.

Diese Ausgestaltung ermöglicht ist es, daß auch zu Zeiten, zu denen die kryogene Luftzerlegungsanlage nicht im Betrieb ist, daß für die Verflüssigung des zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff reichen Stromes benötigte Medium zur Verfügung steht. Der Erdgasverflüssigungsprozeß sowie die kryogene Luftzerlegungsanlage müssen somit nicht zeitgleich in Betrieb sein.

Erfolgt die Abtrennung von unerwünschten Komponenten aus dem zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff reichen Strom mittels wenigsten eines Adsorbers, so ist dieser in regelmäßigen Abständen zu regenerieren. Für die denkbaren Regenerierschritte – wie beispielsweise Spülen mit einem Inertgas, Verdrängen der am Adsorbens anhaftenden Komponenten, Überleiten eines Heißgases, etc. – eignet sich wiederum – wie im • folgenden noch erläutert werden wird – der oder ein Teilstrom des für die Verflüssigung verwendeten Stromes der kryogenen Luftzerlegungsanlage.

Das erfindungsgemäße Verfahren sowie die erfindungsgemäße Vorrichtung ermöglichen die Verflüssigung eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes, bei dem bzw. bei der der spezifische Preis für das Produkt - also den verflüssigten Kohlenwasserstoff-reichen Strom - mit demjenigen großer Verflüssigungsanlagen konkurrieren kann. Das erfindungsgemäße Verfahren sowie die erfindungsgemäße Vorrichtung eignen sich daher insbesondere für Erdgas-Verflüssigungsanlagen wie sie bei Erdgas-Tankstellen benötigt werden. Für die Markteinführung von Erdgas als Kfz-Treibstoff, während der zunächst nur kleine Mengen an verflüssigtem Erdgas benötigt werden, stellt gerade der unverhältnismäßig hohe spezifische Preis die größte Barriere dar. Das erfindungsgemäße Verfahren sowie die erfindungsgemäße Vorrichtung zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes beseitigen nunmehr diese Barriere.

Das erfindungsgemäße Verfahren, die erfindungsgemäße Vorrichtung sowie weitere Ausgestaltungen des- bzw. derselben seien im folgenden anhand des in der Figur dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

In einer Hochdruck-Pipeline 1 wird ein Kohlenwasserstoff-reicher Strom, z. B. Erdgas, mit einem Druck zwischen 40 und 70 bar und bei Umgebungstemperatur gefördert.

Eine Niederdruck-Pipeline 2 dient der Förderung von Erdgas mit einem Druck zwischen 1 und 6 bar. Erdgas weist neben Methan noch Kohlendioxid – bis ca. 2% –, Wasserdampf – entsprechend der Temperatureinstellung – und Stickstoff auf.

Über Leitung 3 wird diejenige Menge an Erdgas, die verflüssigt werden soll, abgezogen und einem Adsorptionsprozeß – dargestellt durch die Adsorber A und A' – zugeführt. Der Übersichtlichkeit halber sind in der Figur lediglich zwei Adsorber A und A' dargestellt. In der Praxis können jedoch auch drei oder mehr Adsorber parallel geschaltet und betrieben werden. Die Adsorber sind mit einem Adsorptionsmittel bzw. Adsorbens befüllt, das die Entfernung von Kohlendioxid und Wasserdampf aus dem (noch gasförmigen) Erdgas ermöglicht. Im folgenden wird anhand des Adsorbers A der Adsorptionstakt erläutert werden, während der Adsorber A' der Erläuterung des Regenerierprozesses dient.

Das adsorptiv gereinigte Erdgas wird anschließend über Leitung 4 einem Wärmetauscher bzw. Verflüssiger L zugeführt und in diesem gegen einen Verfahrensstrom der kryogenen Luftzerlegungsanlage, auf den im folgenden noch näher eingegangen werden wird, verflüssigt. Das verflüssigte Erdgas, das eine Temperatur von ca. –160°C aufweist, wird anschließend über Leitung 5 einem LNG(Liquid Natural Gas)-Speicherbehälter S2 zugeführt. Aus diesem kann es kontinuierlich oder diskontinuierlich über Leitung 6 abgezogen und beispielsweise in entsprechende Transportfahr-

Der strichpunktiert umrahmte Bereich – der im wesentlichen den Wärmetauscher E1 umschließt – symbolisiert einen Teilbereich der sog. Cold-Box der kryogenen Luftzerlegungsanlage. In dieser fällt ein vorzugsweise Stickstoffreischer Strom 7 an, der im Wärmetauscher E1 gegen sich selbst unterkühlt wird. Er wird sodann über Leitung 8 einem Speicherbehälter S1 zugeführt und in diesem gegebenenfalls zwischengelagert. Die Entnahme des unterkühlten Stickstoff-reichen Stromes aus dem Speicherbehälter S1 und die 10 Zuführung in den Wärmetauscher/Verfüssiger L, der vorzugsweise als gewickelter Wärmetauscher ausgebildet ist, erfolgt über die Leitung 9 in der eine Pumpe P vorgesehen ist.

Zu denjenigen Zeiten, zu denen keine Verflüssigung von 15 Erdgas im Wärmetauscher/ Verflüssiger L stattfindet, wird der unterkühlte Stickstoff-reiche Strom über die Leitung 11 wieder dem Wärmetauscher E1 der Cold-Box zugeführt, in diesem gegen sich selbst angewärmt und verdampft und anschließend über die Leitungen 12 und 13 an Verbraucher 20 bzw. Kunden abgegeben. Das für die Verflüssigung des Erdgases benötigte Medium wird somit nicht verworfen, sondern seinem eigentlichen Verwendungszweck nach erfolgter Verflüssigung zugeführt.

Immer dann, wenn in dem Wärmetaucher/Verflüssiger L 25 eine Verflüssigung des Erdgases stattfindet wird ein Teil des dem Wärmetauscher/Verflüssiger L über Leitung 9 zugelührten unterkühlten Stickstoff-reichen Stromes verdampft. Diese gasförmige Fraktion wird aus dem Wärmetauscher/Verflüssiger L über die bereits erwähnte Leitung 13 abgezogen und den weiteren Anwendungen bzw. Kunden zugeführt.

Sobald während des Verflüssigungsprozesses der im Adsorptionstakt befindliche Adsorber A beladen ist und deshalb auf einen anderen Adsorber A' umgeschaltet werden 35 muß, ist der beladene Adsorber A zu regenerieren. Zu diesem Zwecke erfolgt im Regelfall zunächst eine Entlastung des Adsorbers A, wobei aus diesem durch Druckabsenkung noch in ihm enthaltenes Erdgas über die Leitungen 4 und 14 der Leitung 5 beigemischt und/oder direkt in den LNG-Speicherbehälter S2 geleitet wird. Damit dieses noch gasförmige Erdgas in die im Speicherbehälter S2 befindliche Flüssigkeit einkondensiert, wird über Leitung 10 zumindest ein Teilstrom des unterkühlten Stickstoff-reichen Stromes dem in dem Speicherbehälter S2 angeordneten Wärmetauscher E3 zugeführt.

Die am Adsorbens des beladenen Adsorbers anhaftenden, bei der Verflüssigung unerwünschten Komponenten können durch Druckabsenkung im Adsorber entfernt werden; sie werden dabei beispielsweise über die Leitungen 17 und 16 50 über einen in der Figur nicht dargestellten Kamin aus dem Prozeß abgeführt. Nun kann sich ein Spülschritt anschließen, bei dem der zu regenerierende Adsorber, vorzugsweise mit einem Inertgas, gespült wird. Hierzu eignet sich insbesondere die aus dem Wärmetauscher/Verflüssiger L über 55 Leitung 13 abgezogenen Stickstoff-reiche Gasfraktion, die dem zu regenerierenden Adsorber A' über die Leitung 4' zugeführt wird. Diese durch den Adsorber A' hindurchgeführte Stickstoff-reiche Gasfraktion kann nunmehr ebenfalls über Leitungen 17 und 16 aus dem Prozeß abgeführt oder aber 60 über die Leitung 18 wieder der bereits beschriebenen Abgabeleitung 13 zugeführt werden.

Auch ist es möglich, indem beispielsweise ein Teilstrom der Stickstoff-reichen Gasfraktion über die Leitungen 4', 17 und 19 durch den Adsorber A' im Kreis gefahren wird – was 65 mittels des dafür vorgesehenen Verdichters V möglich ist –, den zu regenerierenden Adsorber A' aufzuheizen. Dazu ist in der Leitung 19 jedoch ein Wärmelieferant, wie z. B. ein

Elektroerhitzer E2 vorzusehen.

Eine anschließende Entlastung des zu regenerierenden Adsorbers A' kann beispielsweise über die Leitungen 17 und 20 dadurch erfolgen, daß noch in ihm enthaltene Komponenten in die Niederdruck-Pipeline 2 abgegeben werden. Ergänzend oder alternativ ist jedoch wiederum auch eine Abgabe über die Leitungen 17 und 16 möglich.

Bevor der zu regenerierende Adsorber A' wieder auf den Adsorptionstakt geschaltet wird, kann zum Zwecke der Abkühlung über die Leitungen 4', 17 und 18 ein Teilstrom der Stickstoff-reichen Gasfraktion durch ihn geführt werden. Ergänzend oder alternativ kann auch ein Teilstrom der aus dem Wärmetauscher/Verflüssiger Lüber Leitung 11 abgezogenen Stickstoff-reichen Flüssigfraktion über die Leitungen 15, 4', 17 und 18 durch den Adsorber A' geführt werden.

Selbstverständlich sind neben den geschilderten Verfahrensschritten – insbesondere im Hinblick auf die Regenerierung eines beladenen Adsorbers – eine Vielzahl von Verfahrensmöglichkeiten denkbar.

Immer dann, wenn die Regenerier- und Abkühlphase länger als die Adsorptionsphase dauert, empfiehlt es sich, wenigstens drei Adsorber parallel zu schalten. Dann ist es möglich, einen Adsorber in der Adsorptionsphase, einen Adsorber in der Regenerierphase und einen Adsorber in der Abkühlphase zu betreiben.

Patentansprüche

- 1. Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes, insbesondere von Erdgas, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teilstrom des zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff reichen Stromes (4) gegen einen auf einem entsprechenden Temperaturniveau befindlichen Strom (9) einer kryogenen Luftzerlegungsanlage verflüssigt wird (L).
- 2. Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verflüssigung (L) des Kohlenwasserstoff-reichen Stromes gegen einen Stickstoff-reichen Strom (9) der kryogenen Luftzerlegungsanlage erfolgt.
- 3. Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Verflüssigung (L) störenden Komponenten, insbesondere Wasserdampf und Kohlendioxid, vor der Verflüssigung, vorzugsweise adsorptiv (A, A'), abgetrennt werden.
- 4. Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der verflüssigte Kohlenwasserstoff-reiche Strom (5) in wenigstens einem Speicherbehälter (S2) gelagert wird.
- 5. Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der für die Verflüssigung (L) verwendete Strom (9) der kryogenen Luftzerlegungsanlage in wenigstens einem Speicherbehälter (S1) zwischengelagert wird.
- 6. Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mittels wenigstens eines Teilstromes (10) des für die Verflüssigung (L) verwendeten Stromes (9) der kryogenen Luftzerlegungsanlage eine Kondensation in dem Speicherbehälter (S2) für den verflüssigten Kohlenwasserstoff reichen Strom erfolgt.
- 7. Verfahren zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes nach einem der vorherigen An-

ESTAVAILABLE COPY

sprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mittels wenigstens eines Teilstromes (15) des für die Verflüssigung (L) verwendeten Stromes (9, 11) der kryogenen Luftzerlegungsanlage eine Regenerierung der adsorptiven Abtrennstufe (A, A') erfolgt.

8. Vorrichtung zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes, insbesondere von Erdgas, gekennzeichnet durch wenigstens einen Wärmetauscher (L), in dem ein indirekter Wärmeaustausch zwischen zumindest einem Teilstrom des zu verflüssigenden Kohlenwasserstoff reichen Stromes (4) und einem auf einem entsprechenden Temperaturniveau befindlichen Strom (9) einer kryogenen Luftzerlegungsanlage erfolgt.

9. Vorrichtung zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscher (L) als wenigstens ein gewickelter Wärmetauscher ausgebildet ist. 10. Vorrichtung zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff reichen Stromes nach Anspruch 8 oder 9, gekennzeichnet durch wenigstens einen Adsorber (A, A'), der der Abtrennung von bei der Verflüssigung störenden Komponenten, insbesondere von Wasserdampf und Kohlendioxid, dient.

11. Vorrichtung zum Verflüssigen eines Kohlenwas- 25 serstoff reichen Stromes nach einem der Ansprüche 8 bis 11, gekennzeichnet durch wenigstens einen Speicherbehälter (S2), in dem der der verflüssigte Kohlenwasserstoff-reiche Strom (5) gelagert wird.

12. Vorrichtung zum Verflüssigen eines Kohlenwasserstoff eichen Stromes nach einem der Ansprüche 8
bis 11. gekennzeichnet durch wenigstens einen Speicherbehälter (S1), in dem der für die Verflüssigung (L)
verwendete Strom (9) der kryogenen Luftzerlegungsanlage gelagert wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

